

539,134

10/539134

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/056753 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 253/10,  
255/46

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014292

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Dezember 2003 (16.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 59 708.1 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OFTRING, Alfred  
[DE/DE]; Im Röhrich 49, 67098 Bad Dürkheim (DE).  
BRAUN, Gerold [DE/DE]; Prümer Str. 19, 67071 Lud-  
wigshafen (DE).(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck, Bösl,  
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,  
68165 Mannheim (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: IMPROVED NEUTRALIZATION OF ISOPHORONE NITRILE SYNTHESIS PRODUCTS

(54) Bezeichnung: VERBESSERTE NEUTRALISATION VON ISOPHORONNITRIL-SYNTHESEAUSTRÄGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 3-cyano-3,5,5- trimethylcyclohexanone (isophorone nitrile) by re-  
acting isophorone with hydrogen cyanide in the presence of a base as a catalyst. A special sulfonic acid or a special carboxylic acid  
is added to the resulting raw isophorone nitrile product which is then distilled. The invention further relates to the use of a special  
sulfonic acid or a special carboxylic acid as a neutralizing agent prior to distilling a raw isophorone nitrile product which is obtained  
by reacting isophorone with hydrogen cyanide in the presence of a base as a catalyst in order to prevent precipitations during neu-  
tralization of the base used as a catalyst with an acid.(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Cyano-3,5,5- trimethylcyclohe-  
xanon (Isophoronitril) durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator, wobei ein  
Isophoronitril Rohprodukt erhalten wird, und anschließende Destillation des Isophoronitril-Rohprodukts, wobei vor der Destil-  
lation mindestens eine spezielle Sulfonsäure oder eine spezielle Carbonsäure zugegeben wird. Des weiteren betrifft die vorliegende  
Erfindung die Verwendung einer speziellen Sulfonsäure oder einer speziellen Carbonsäure als Neutralisationsmittel vor der Destil-  
lation eines Isophoronitril-Rohprodukts, das durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Anwesenheit einer Base als  
Katalysator erhalten wurde, zur Vermeidung von Niederschlägen bei der Neutralisation der als Katalysator eingesetzten Base mit  
einer Säure.

WO 2004/056753 A1

---

## Verbesserte Neutralisation von Isophoronitril-Syntheseausträgen

---

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanon (Isophoronitril) durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator, wobei vor einer an die Umsetzung anschließenden Destillation eine Neutralisation der als Katalysator eingesetzten Base erfolgt, sowie die Verwendung spezieller Sulfonsäuren oder Carbonsäuren zur Neutralisation einer als Katalysator eingesetzten Base in einem Verfahren zur Herstellung von Isophoronitril.

15

3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanon (Isophoronitril) ist ein industriell bedeutendes Zwischenprodukt. Durch aminierende Hydrierung wird Isophoronitril zu 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiamin) umgesetzt, das zur Herstellung von Epoxidharzen als Vernetzungsagens sowie als Spezialmonomer bei der Polyurethanherstellung eingesetzt wird.

20

Im allgemeinen wird Isophoronitril basenkatalysiert durch Addition von Cyanwasserstoff an Isophoron bei erhöhter Temperatur hergestellt. Vor einer anschließenden destillativen Aufarbeitung des Isophoronitril-Rohproduktes ist es vorteilhaft, die als Katalysator eingesetzte Base zu neutralisieren, um Zersetzungs- bzw. Rückspaltungsreaktionen des Isophoronitrils und eine damit verbundene Ausbeuteverminderung zu vermeiden.

25

So betrifft DE-A 39 42 371 ein Verfahren zur Herstellung von Isophoronitril durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart von Lithiumhydroxid als Katalysator, wobei eine Neutralisation des eingesetzten Lithiumhydroxids durch Phosphorsäure oder p-Toluolsulfonsäure erfolgt. Bei Einsatz dieser Verbindungen zur Neutralisation der als Katalysator eingesetzten Base werden kristalline Niederschläge gebildet, die zu erheblichen Problemen, bedingt durch Ablagerungen im Neutralisationsreaktor und in der nachgeschalteten Destillationskolonne, führen.

35

DE-A 1 085 871 betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von alicyclischen Cyanketonen, insbesondere von Isophoronnitril, durch Umsetzung von Cyanwasserstoff mit Isophoron in Gegenwart eines stark alkalischen Cyanidionen bildenden Katalysators. Als Neutralisationsmittel wird gemäß der Beispiele Phosphorsäure eingesetzt, was, wie  
5 bereits vorstehend erwähnt, zum Auftreten von kristallinen Niederschlägen führt.

US 5,183,915 betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Isophoronnitril durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff bei erhöhten Temperaturen und Drucken in Anwesenheit eines quartären Ammoniumcyanids oder quartären Phosphoniumcyanids  
10 als Katalysator.

DE-A 1 240 854 betrifft wiederum ein Verfahren zur Herstellung von Isophoronnitril durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart stark alkalischer, Cyanidionen bildender Katalysatoren. Gemäß den Beispielen wird als Neutralisationsmittel  
15 im Anschluß an die Reaktion Salpetersäure zugegeben. Auch bei der Zugabe von Salpetersäure bilden sich kristalline Niederschläge, die zu erheblichen Problemen bedingt durch Ablagerungen im Neutralisationsreaktor oder in der nachgeschalteten Destillationskolonne führen.

US 5,235,089 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isophoronnitril durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart von Lithiumhydroxid oder Lithiumcyanid als Katalysator. Um das Reaktionsgemisch anzusäuern, kann eine polyacide Säure zugegeben werden. Im Anschluß daran erfolgt eine Filtration, um das ausgefallene Lithiumsalz der eingesetzten Säure aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Geeignete  
25 polyacide Säuren sind Maleinsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Gemäß der Beschreibung in US 5,235,089 werden bei Einsatz von Maleinsäure kristalline Niederschläge des entsprechenden Dilithiumsalzes erhalten und bei Einsatz von Phosphorsäure schlecht filterbare feine Niederschläge in Form von  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ .

Die bei der Neutralisation gemäß dem Stand der Technik entstehenden Niederschläge können zu erheblichen Problemen, bedingt durch Ablagerungen im Neutralisationsreaktor und in der nachgeschalteten Destillationskolonne, führen. Beispielsweise werden aufgrund dieser Niederschläge häufige Reinigungsoperationen notwendig, was ökonomisch ungünstige Anlagenstillstandszeiten nach sich zieht. Des weiteren werden aufgrund der  
35 Ablagerungen reduzierte Destillationsausbeuten und erhöhte Rückstandsmengen verursacht, welche aufwendig entsorgt werden müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Isophoronitril durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator, worin die Neutralisation der Base vor einer Destillation des Isophoronitril-Rohproduktes so erfolgt, daß keine sedimentierenden Niederschläge auftreten. Dadurch können die Verfahrenskosten bei der Herstellung von reinem Isophoronitril erheblich gesenkt werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanon (Isophoronitril) durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator, wobei ein Isophoronitril-Rohprodukt erhalten wird, und anschließende Destillation des Isophoronitril-Rohproduktes.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß vor der Destillation mindestens eine Sulfonsäure oder Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



worin R ein linearer oder verzweigter  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{24}$ -Alkylrest, der gegebenenfalls mit  $-\text{CO}_2\text{R}'$ , worin  $\text{R}'$  Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, oder mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann; ein mit linearen oder verzweigten  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{24}$ -Alkylresten, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituierter Phenylrest; oder ein substituierter oder unsubstituierter kondensierter aromatischer Rest ist;

aliphatischen Polysulfonsäuren; Kondensaten von Naphthalin- oder Phenolsulfonsäuren; aliphatischen Polycarbonsäuren; und



worin  $\text{R}''$  ein linearer oder verzweigter  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_{24}$ -Alkylrest, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann; ein unsubstituierter oder mit linearen oder verzweigten  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{24}$ -Alkylgruppen, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituierter Phenylrest; oder ein substituierter oder unsubstituierter kondensierter aromatischer Rest ist, zugegeben wird.

Geeignete Sulfonsäuren  $R-SO_3H$  sind somit aliphatische Monosulfonsäuren, worin R bevorzugt ein linearer oder verzweigter  $C_1$ - bis  $C_{24}$ -Alkylrest ist. Besonders bevorzugt werden Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure und Propansulfonsäure, ganz besonders bevorzugt Methansulfonsäure eingesetzt. Des weiteren geeignet sind aliphatische Polysulfonsäuren, bevorzugt mit 2 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 50 Sulfonsäuregruppen, z.B. Homo- oder Co-polymere der Vinyl- oder Allylsulfonsäure sowie sulfonierte mehrfach ungesättigte Fette. Geeignete Sulfonsäuren  $R-SO_3H$ , worin R ein mit linearen oder verzweigten  $C_2$ - bis  $C_{24}$ -Alkylresten, bevorzugt mit  $C_4$ - bis  $C_{16}$ -Alkylresten substituierter Phenylrest ist, sind insbesondere lineare Alkylbenzolsulfonsäuren, die bevorzugt in Form von Gemischen eingesetzt werden. Des weiteren sind Benzolsulfonsäuren geeignet, die mit Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituiert sind. Geeignete substituierte oder unsubstituierte kondensierte aromatische Sulfonsäuren sind insbesondere kondensierte aromatische Sulfonsäuren auf der Basis von Naphthalin. Besonders bevorzugt sind Naphthalinmono-, -di- und -trisulfonsäuren. Des weiteren werden alkylsubstituierte Naphthalinsulfonsäuren, z.B. Diisobutylnaphthalinsulfonsäure bevorzugt eingesetzt. Geeignete Sulfocarbonsäuren sind insbesondere Sulfobernsteinsäure.

Die alkylsubstituierten Benzolsulfonsäuren weisen bevorzugt einen Alkylrest mit  $\geq 4$  Kohlenstoffatomen auf.

Ganz besonders bevorzugt werden Methansulfonsäure, Naphthalin- oder alkylsubstituierte Naphthalinsulfonsäuren und alkylsubstituierte Benzolsulfonsäuren mit einem Alkylrest mit  $\geq 4$  Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 14 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist  $C_{12}$ -Alkylbenzolsulfonsäure.

Geeignete aliphatische Polycarbonsäuren weisen im Allgemeinen  $\geq 3$  Carbonylgruppen auf, bevorzugt 3 bis 100 Carbonylgruppen. Besonders bevorzugte Carbonsäuren  $R''-CO_2H$  sind aliphatische Carbonsäuren, worin  $R''$  ein  $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Alkylrest ist, der verzweigt oder unverzweigt sein kann. Ganz besonders bevorzugte aliphatische Carbonsäuren sind Propionsäure, Pivalinsäure, 2-Ethylhexansäure und Isononansäure.

Die genannten Sulfonsäuren oder Carbonsäuren dienen als Neutralisationsmittel zur Neutralisation der als Katalysator eingesetzten Base, um Zersetzungs- und/oder Rückspaltungsreaktionen des Isophoronitrils zu vermeiden. Bei Einsatz der gemäß der vorliegenden Erfindung aufgeführten Sulfonsäuren oder Carbonsäuren als Neutralisationsmittel wird im Gegensatz zum Stand der Technik kein Niederschlag

gebildet. Dadurch kann die Aufarbeitung des Isophoronitril-Rohprodukts ohne zusätzliche Aufwendungen wie Filtration durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Sulfonsäuren und Carbonsäuren werden im allgemeinen in Form ihrer hochkonzentrierten wässrigen Lösung, z.B.  $\geq 30$  Gew.-% bis 80 Gew.-% der erfindungsgemäß eingesetzten Säuren in Wasser oder pur eingesetzt, z.B. bei Einsatz von Methansulfonsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure.

Die genannten Sulfonsäuren oder Carbonsäuren können allein oder im Gemisch mit weiteren Säuren zur Neutralisation eingesetzt werden. Bevorzugt werden die genannten Sulfonsäuren jeweils allein eingesetzt. Es ist auch möglich, eine oder mehrere der genannten Sulfonsäuren im Gemisch mit anorganischen mineralischen Säuren, z.B. Phosphorsäure oder Schwefelsäure einzusetzen, jedoch lediglich mit einem Mengenanteil an anorganischer mineralischer Säure, welcher keine Salzausfällungen verursacht. Der genaue Mengenanteil ist dabei von der als Katalysator eingesetzten Base sowie von der eingesetzten Sulfonsäure oder Carbonsäure abhängig.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Gemisch aus 60 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% einer alkylsubstituierten Naphthalinsulfonsäure, 3 bis 39 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% Schwefelsäure und 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% Wasser eingesetzt.

Geeignete Katalysatoren sind bevorzugt Basen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkali- und Erdalkalicarbonaten, Alkali- und Erdalkalialkoholaten, -oxiden, -hydroxiden, -cyaniden, tertiären Aminen und quartären Phosphonium- und Ammoniumbasen. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Natriumethylat, Kaliumbutylat, Lithiumethylat, Magnesiumethylat, Natrium-, Kalium-, Lithium-, Magnesiummethylat, Natriumoxid, Kaliumhydroxid, Calciumoxid, Bariumhydroxid, Strontiumhydroxid, Natriumcyanid, Kaliumcyanid, Lithiumcyanid, Bariumcyanid, Magnesiumcyanid, Calciumcyanid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Trimethylamin, Triethylamin, Triethanolamin, Octyldimethylamin, N-Methylmorpholin, Benzyltrimethyl-ammoniumhydroxid, Dibenzyltrimethylammoniumhydroxid, Dodecyltriethylammonium-hydroxid und quartären Phosphoniumsalzen, bevorzugt in Form von Hydroxyden, Cyaniden, Hydrogencarbonaten und Alkylcarbonaten. Besonders bevorzugt werden als Katalysatoren Alkali- und Erdalkalicyanide, Alkali- und Erdalkalihydroxide, Alkali- und Erdalkalioxide und Alkali- und Erdalkalialkoholate eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind Natrium-, Kalium-,

Magnesium-, Calciumhydroxid, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calciumoxid, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calciumcyanid und Natriummethylat.

- 5 Die als Katalysator eingesetzte Base wird im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Isophoron, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% eingesetzt.

- 10 Das Molverhältnis von Isophoron zu Cyanwasserstoff beträgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen 0,6 zu 1 bis 7 zu 1, bevorzugt 1 zu 1 bis 3 zu 1, besonders bevorzugt 1,3 zu 1 bis 2,5 zu 1. Wird ein Überschuß Isophoron in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, so kann dieses gleichzeitig als Lösungsmittel dienen.

- 15 Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt, es sei denn ein Überschuß Isophoron dient als Lösungsmittel. Es ist jedoch auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren in einem Lösungsmittel durchzuführen. Geeignete Lösungsmittel sind Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Glycole oder Glycolether.

- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen von 80 bis 220 C, bevorzugt von 120 bis 200°C, besonders bevorzugt von 150 bis 200°C durchgeführt. Der Druck beträgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen 1 bis 5 bar, bevorzugt 1 bis 3 bar.

- 25 Das Produkt wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in sehr hoher Reinheit erhalten.

- 30 Die zur Neutralisation der als Katalysator eingesetzten Base eingesetzte Sulfonsäure oder Carbonsäure wird in einer Menge von im allgemeinen 0,5 bis 2, bevorzugt 0,7 bis 1,3, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,1, ganz besonders bevorzugt 1 Säureäquivalent(en), bezogen auf 1 Basenäquivalent der als Katalysator eingesetzten Base, eingesetzt.

- 35 Die erfindungsgemäß zugegebene Sulfonsäure oder Carbonsäure wird vor der Destillation des bei der erfindungsgemäßen Umsetzung erhaltenen Isophoronitril-Umsetzungsprodukts zugegeben. Bevorzugt erfolgt die Zugabe nach dem Ende der Umsetzung des Isophorons mit Cyanwasserstoff.

Im Anschluß an die Zugabe der erfindungsgemäß eingesetzten Sulfonsäure oder Carbonsäure erfolgt die Destillation des Isophoronitril-Rohprodukts. Im allgemeinen wird eine fraktionierte Destillation im Vakuum durchgeführt.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren folgende Schritte:

a) Isophoronitril-Synthese durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator, wobei ein Isophoronitril-Rohprodukt erhalten  
10 wird,

b) Neutralisation der in Schritt a) erhaltenen Reaktionsmischung mit einer Sulfonsäure oder Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

15  $R-SO_3H$ ,

worin R ein linearer oder verzweigter  $C_1$ - bis  $C_{24}$ -Alkylrest, der gegebenenfalls mit  $-CO_2R'$ , worin  $R'$  Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, oder mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann, ein mit linearen oder verzweigten  $C_2$ -  
20 bis  $C_{24}$ -Alkylresten, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituiertes Phenylrest; oder ein substituiertes oder unsubstituiertes kondensiertes aromatisches Rest ist; aliphatischen Polysulfonsäuren; Kondensaten von Naphthalin- oder Phenolsulfonsäuren, aliphatischen Polycarbonsäuren; und

25  $R''-CO_2H$ ,

worin  $R''$  ein linearer oder verzweigter  $C_2$ - bis  $C_{24}$ -Alkylrest, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann; ein mit linearen oder verzweigten  $C_1$ - bis  $C_{24}$ -Alkylgruppen, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen  
30 substituiertes Phenylrest; oder ein substituiertes oder unsubstituiertes kondensiertes aromatisches Rest ist,

c) Destillation der im Schritt b) erhaltenen Reaktionsmischung.

35 Bevorzugte Ausführungsformen der Schritte a), b), und c) und der darin eingesetzten Komponenten wurden bereits vorstehend erwähnt.

- Es ist möglich, die Isophoronitril-Synthese, die anschließende Neutralisation und die destillative Aufarbeitung jeweils für sich kontinuierlich, semi-kontinuierlich oder in Batch-Fahrweise durchzuführen. Bevorzugt wird die Isophoronitril-Synthese (Umsetzung) selbst kontinuierlich oder semi-kontinuierlich, die Neutralisation (Zugabe der Sulfonsäure oder Carbonsäure) kontinuierlich oder semi-kontinuierlich und die anschließende Destillation (destillative Aufarbeitung) kontinuierlich oder semi-kontinuierlich durchgeführt. Besonders bevorzugt werden die Isophoronitril-Synthese, die Neutralisation und die anschließende Destillation kontinuierlich durchgeführt.
- Die einzelnen Verfahrensschritte können in getrennten Reaktoren durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind dem Fachmann bekannt. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen sowohl die Isophoronitril-Synthese als auch die anschließende Neutralisation in der Batch-Fahrweise. In dieser Ausführungsform werden die Isophoronitril-Synthese und die anschließende Neutralisation bevorzugt in demselben Reaktor durchgeführt. In den weiteren möglichen Ausführungsformen ist eine Durchführung der einzelnen Verfahrensschritte in getrennten Reaktoren bevorzugt. Die anschließende Destillation erfolgt im allgemeinen mit einer Rektifikationskolonne. Es kommen grundsätzlich alle geeigneten Reaktortypen in Frage.
- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung einer Sulfonsäure oder Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



- worin R ein linearer oder verzweigter  $C_1$ - bis  $C_{24}$ -Alkylrest ist, der gegebenenfalls mit  $-CO_2R'$ , worin  $R'$  Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, oder mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann, ein mit linearen oder verzweigten  $C_2$ - bis  $C_{24}$ -Alkylresten, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituierter Phenylrest, oder ein substituierter oder unsubstituierter kondensierter aromatischer Rest ist;
- aliphatischen Polysulfonsäuren; Kondensaten von Naphthalin- oder Phenolsulfonsäuren, aliphatischen Polycarbonsäuren; und



- worin  $R''$  ein linearer oder verzweigter  $C_2$ - bis  $C_{24}$ -Alkylrest ist, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann, ein unsubstituierter oder

mit linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylgruppen, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituierter Phenylrest; oder ein substituierter oder unsubstituierter kondensierter aromatischer Rest ist,

- 5 als Neutralisationsmittel bei der Destillation eines Isophoronitril-Rohprodukts, das durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Anwesenheit einer Base als Katalysator erhalten wurde, zur Vermeidung von Niederschlägen bei der Neutralisation.

Bevorzugte Sulfonsäuren und Carbonsäuren wurden vorstehend erwähnt.

10

Unter Neutralisation bzw. Neutralisationsmittel ist dabei die Neutralisation der als Katalysator eingesetzten Base zu verstehen, die bei der Reinigung des Isophoronitril-Rohprodukts durch Destillation Zersetzungs- und/oder Rückspaltungsreaktionen des als Wertprodukt erhaltenen Isophoronitrils verursachen kann, bzw. die zur Neutralisation

15 eingesetzte(n) Verbindung(en).

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

### Beispiele

20

#### Beispiel 1: (Vergleichsbeispiel)

Es wurden 500 g einer Isophoronitril-Rohsyntheselösung mit 54,8 Gew.-% Isophoronitril (= 274 g), 41,1 % Isophoron (= 206 g) und 0,3 % Natriumcyanid (= 1,5 g =

25 0,03 mol) in einer batch-Destillationsapparatur vorgelegt. Die Neutralisation der Base erfolgte bei 50 °C mit 3,9 g 75%iger wäßriger Phosphorsäure.

Es fiel augenblicklich ein grob kristalliner Niederschlag aus. Es wurde bei 50 mbar ca. 2 Stunden fraktionierend bis zu einer Sumpftemperatur von ca. 200 °C destilliert.

30

Ausbeute: Isophoron: 195 g      Isophoronitril: 245 g  
Destillationsrückstand: 48 g (kristallin)

35

**Beispiel 2:** (Vergleichsbeispiel)

Isophoronitril-Rohlösung wie in Beispiel 1. Anstelle der Phosphorsäure wurden 4,8 g Toluolsulfonsäure zur Neutralisation eingesetzt.

5

Es fiel ein kristalliner Niederschlag aus, allerdings feiner als in Beispiel 1. Die Destillationsbedingungen waren analog zu Beispiel 1.

Ausbeute: Isophoron: 198 g      Isophoronitril: 253 g  
Rückstand: 44 g (fest)

10

**Beispiel 3:** (erfindungsgemäß)

Isophoronitril-Rohlösung wie in Beispiel 1. Zur Neutralisation wurden 4,1 g 70%ige wäßrige Methansulfonsäure verwendet.

15

Es trat kein kristalliner Niederschlag auf. Die Destillationsbedingungen waren analog zu Beispiel 1.

20

Ausbeute: Isophoron: 202 g      Isophoronitril: 259 g  
Rückstand: 19 g (Das Öl erstarrte erst unter 50 °C glasartig)

25 **Beispiel 4:** (erfindungsgemäß)

Isophoronitril-Rohlösung wie in Beispiel 1. Zur Neutralisation wurden 9,1 g Nekal SBC<sup>®</sup> mit folgender Zusammensetzung eingesetzt: 75 Gew.-% Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure, 10 Gew.-% Schwefelsäure und 15 Gew.-% Wasser.

30

Es trat weder kristalliner Niederschlag noch eine Trübung auf. Die Destillationsbedingungen waren analog zu Beispiel 1.

Ausbeute: Isophoron: 201 g      Isophoronitril: 265 g  
Rückstand: 15 g (bleibt auch bei Raumtemperatur ein Öl)

35

**Beispiel 5:** (erfindungsgemäß)

Isophoronnitril-Rohlösung wie in Beispiel 1. Zur Neutralisation wurden 9,7 g einer Dodecyl-benzolsulfonsäure (LAS (lineare Alkylbenzolsulfonsäure, Lutensit® ALBS) – mit C<sub>12</sub>-Alkyl im Durchschnitt) eingesetzt.

Es trat keinerlei Niederschlag oder Trübung auf. Die Destillationsbedingungen waren analog zu Beispiel 1.

Ausbeute: Isophoron: 200 g Isophoronnitril: 263 g  
Rückstand: 18 g (Öl)

**Beispiel 6:** (Vergleichsbeispiel)

Es wurden 500 g eines Roh-Isophoronnitril folgender Zusammensetzung verwendet: 41,7 % Isophoron (= 210 g), 55,3 % Isophoronnitril (= 277 g), 1,7 g Calciumoxid (= 0,03 mol). Zur Neutralisation wurden 3,9 g 75%ige wäßrige Phosphorsäure eingesetzt.

Es fiel augenblicklich ein grob kristalliner Niederschlag aus. Die Destillationsbedingungen waren analog zu Beispiel 1.

Ausbeute: Isophoron: 198 g Isophoronnitril: 248 g  
Rückstand: 38 g (fest)

**Beispiel 7:** (erfindungsgemäß)

Die Durchführung erfolgte analog zu Beispiel 6. Zur Neutralisation wurden 4,1 g 70%ige wäßrige Methansulfonsäure verwendet.

Es fiel kein Niederschlag aus. Die Destillationsbedingungen waren analog zu Beispiel 1.

Ausbeute: Isophoron: 203 g Isophoronnitril: 264 g  
Rückstand: 18 g (erstarrt erst unter 50 °C glasartig)

**Beispiel 8:** (erfindungsgemäß)

Isophoronitril-Rohlösung wie in Beispiel 1. Zur Neutralisation wurden 4,3g 2-Ethylhexansäure eingesetzt.

5

Es trat lediglich eine schwache Trübung auf. Die Destillationsbedingungen waren analog zu Beispiel 1.

Ausbeute: Isophoron: 201 g      Isophoronitril: 259 g  
Rückstand: 25 g (viskoses Öl)

10

**Patentansprüche**

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanon (Isophoron-  
nitril) durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer  
Base als Katalysator, wobei ein Isophoronnitril-Rohprodukt erhalten wird, und  
anschließende Destillation des Isophoronnitril-Rohprodukts, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß vor der Destillation mindestens eine Sulfonsäure oder Carbonsäure  
10 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



- 15 worin R ein linearer oder verzweigter  $C_1$ - bis  $C_{24}$ -Alkylrest ist, der gegebenenfalls  
mit  $-CO_2R'$ , worin  $R'$  Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, oder mit einer  
Phosphonsäuregruppe substituiert sein kann, ein mit linearen oder verzweigten  $C_2$ -  
bis  $C_{24}$ -Alkylresten, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituiertes Phenylrest;  
oder ein substituiertes oder unsubstituiertes kondensiertes aromatisches Rest ist;  
aliphatischen Polysulfonsäuren; Kondensaten von Naphthalin- oder Phenol-  
20 sulfonsäuren, aliphatischen Polycarbonsäuren; und



- 25 worin  $R''$  ein linearer oder verzweigter  $C_2$ - bis  $C_{24}$ -Alkylrest ist, der gegebenenfalls  
mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann; ein  
unsubstituiertes oder mit linearen oder verzweigten  $C_1$ - bis  $C_{24}$ -Alkylgruppen, Nitro-,  
Sulfo- oder Hydroxygruppen substituiertes Phenylrest; oder ein unsubstituiertes oder  
substituiertes kondensiertes aromatisches Rest ist, zugegeben wird.

- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure oder  
Sulfonsäure in einer Menge von 1 Säureäquivalent, bezogen auf 1 Basenäquivalent  
der als Katalysator eingesetzten Base, eingesetzt wird.
- 35 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator  
ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkali- und Erdalkalicarbonaten,  
Alkali- und Erdalkalialkoholaten, -oxiden, -hydroxiden, -cyaniden, tertiären Aminen  
und quartären Phosphonium- und Ammoniumbasen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die als Katalysator eingesetzte Base in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Isophoron, eingesetzt wird.

5

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen von 80 bis 220°C, bevorzugt von 120 bis 200°C, besonders bevorzugt 150 bis 200°C, durchgeführt wird.

10

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einem Druck von 1 bis 5 bar, bevorzugt 1 bis 3 bar durchgeführt wird.

15

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation in einer Rektifikationskolonne durchgeführt wird.

20

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung, die Zugabe der Sulfonsäure oder Carbonsäure und die anschließende Destillation kontinuierlich durchgeführt werden.

9. Verfahren zur Herstellung von 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanon (Isophoronitril) umfassend folgende Schritte:

25

- a) Isophoronitril-Synthese durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator, wobei ein Isophoronitril-Rohprodukt erhalten wird,

30

- b) Neutralisation der in Schritt a) erhaltenen Reaktionsmischung mit einer Sulfonsäure oder Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



35

worin R ein linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylrest, der gegebenenfalls mit-CO<sub>2</sub>R', worin R' Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, oder mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann, ein mit linearen oder verzweigten C<sub>2</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylresten, Nitro-, Sulfo- oder

Hydroxygruppen substituierter Phenylrest; oder ein substituierter oder unsubstituierter kondensierter aromatischer Rest ist;  
aliphatischen Polysulfonsäuren; Kondensaten von Naphthalin- oder Phenolsulfonsäuren, aliphatischen Polycarbonsäuren; und



worin  $R''$  ein linearer oder verzweigter  $C_2$ - bis  $C_{24}$ -Alkylrest, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann; ein mit linearen oder verzweigten  $C_1$ - bis  $C_{24}$ -Alkylgruppen, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituierter Phenylrest; oder ein substituierter oder unsubstituierter kondensierter aromatischer Rest ist,

c) Destillation der im Schritt b) erhaltenen Reaktionsmischung.

10. Verwendung einer Sulfonsäure oder Carbonsäure gemäß Anspruch 1 als Neutralisationsmittel vor der Destillation eines Isophoronitril-Rohprodukts, das durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Anwesenheit einer Base als Katalysator erhalten wurde, zur Vermeidung von Niederschlägen bei der Neutralisation der als Katalysator eingesetzten Base mit einer Säure.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No.

EP 03/14292

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C07C253/10 C07C255/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 671 384 A (BASF AG) 13 September 1995 (1995-09-13) page 4, line 44 - line 47 ---	1-10
X	EP 0 985 659 A (BASF AG) 15 March 2000 (2000-03-15) column 4, line 36 - line 43 ---	1,3-10
Y	US 5 011 968 A (THUNBERG JON C ET AL) 30 April 1991 (1991-04-30) claim 3 example 4 ---	1-10
Y	DE 39 42 371 A (DEGUSSA) 27 June 1991 (1991-06-27) cited in the application page 3, line 43 - line 45 examples 1,2,4 --- -/--	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 Apr11 2004

Date of mailing of the international search report

15/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fitz, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 03/14292

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>US 5 235 089 A (WOODBURY RICHARD P ET AL)  10 August 1993 (1993-08-10)  cited in the application  column 4, line 37 - line 45  examples 7-9  -----</p>	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

EP 03/14292

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0671384	A	13-09-1995	DE 4407487 A1	14-09-1995
			US 5516928 A	14-05-1996
			DE 59507153 D1	09-12-1999
			EP 0671384 A1	13-09-1995
EP 0985659	A	15-03-2000	DE 19836474 A1	17-02-2000
			DE 59907526 D1	04-12-2003
			EP 0985659 A1	15-03-2000
			US 6022988 A	08-02-2000
US 5011968	A	30-04-1991	CA 2034640 A1	07-08-1991
DE 3942371	A	27-06-1991	DE 3942371 A1	27-06-1991
			CA 2032667 A1	22-06-1991
			DE 59003791 D1	20-01-1994
			EP 0433615 A1	26-06-1991
			ES 2060893 T3	01-12-1994
			JP 2057274 C	23-05-1996
			JP 6128214 A	10-05-1994
			JP 7091256 B	04-10-1995
			US 5091554 A	25-02-1992
US 5235089	A	10-08-1993	AT 138642 T	15-06-1996
			AU 660765 B2	06-07-1995
			AU 3378393 A	02-09-1993
			CA 2090555 A1	28-08-1993
			DE 69302842 D1	04-07-1996
			DE 69302842 T2	10-10-1996
			EP 0558332 A1	01-09-1993
			ES 2088225 T3	01-08-1996
			JP 6016612 A	25-01-1994
			NZ 247011 A	27-04-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14292

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C253/10 C07C255/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 671 384 A (BASF AG) 13. September 1995 (1995-09-13) Seite 4, Zeile 44 - Zeile 47 ---	1-10
X	EP 0 985 659 A (BASF AG) 15. März 2000 (2000-03-15) Spalte 4, Zeile 36 - Zeile 43 ---	1,3-10
Y	US 5 011 968 A (THUNBERG JON C ET AL) 30. April 1991 (1991-04-30) Anspruch 3 Beispiel 4 ---	1-10
Y	DE 39 42 371 A (DEGUSSA) 27. Juni 1991 (1991-06-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 43 - Zeile 45 Beispiele 1,2,4 ---	1-10
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/04/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fitz, W

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 235 089 A (WOODBURY RICHARD P ET AL) 10. August 1993 (1993-08-10) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 37 - Zeile 45 Beispiele 7-9 -----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Personales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14292

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0671384	A	13-09-1995	DE	4407487 A1	14-09-1995
			US	5516928 A	14-05-1996
			DE	59507153 D1	09-12-1999
			EP	0671384 A1	13-09-1995
EP 0985659	A	15-03-2000	DE	19836474 A1	17-02-2000
			DE	59907526 D1	04-12-2003
			EP	0985659 A1	15-03-2000
			US	6022988 A	08-02-2000
US 5011968	A	30-04-1991	CA	2034640 A1	07-08-1991
DE 3942371	A	27-06-1991	DE	3942371 A1	27-06-1991
			CA	2032667 A1	22-06-1991
			DE	59003791 D1	20-01-1994
			EP	0433615 A1	26-06-1991
			ES	2060893 T3	01-12-1994
			JP	2057274 C	23-05-1996
			JP	6128214 A	10-05-1994
			JP	7091256 B	04-10-1995
US 5235089	A	10-08-1993	US	5091554 A	25-02-1992
			AT	138642 T	15-06-1996
			AU	660765 B2	06-07-1995
			AU	3378393 A	02-09-1993
			CA	2090555 A1	28-08-1993
			DE	69302842 D1	04-07-1996
			DE	69302842 T2	10-10-1996
			EP	0558332 A1	01-09-1993
			ES	2088225 T3	01-08-1996
			JP	6016612 A	25-01-1994
			NZ	247011 A	27-04-1995